

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭60-155148

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月15日

C 07 C 57/03  
B 01 J 23/44  
C 07 C 51/25  
57/04

8318-4H  
7059-4G

8318-4H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 オレフィンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した  
選択性

⑯ 特 願 昭59-256604

⑰ 出 願 昭59(1984)12月6日

優先権主張 ⑱ 1983年12月7日⑲ 米国(US)⑳ 559056

㉑ 1984年10月29日㉒ 米国(US)㉓ 664564

⑳ 発 明 者 ジェームズ イー ラ アメリカ合衆国19086ペンシルバニア州ワリンフォード  
イオンズ クーパー ドライブ 211  
㉔ 出 願 人 サンテック インコー アメリカ合衆国ペンシルバニア州19103フィラデルフィア  
ボレーテッド マーケットストリート1801  
㉕ 代 理 人 弁理士 佐々井 弥太郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 オレフィンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した選択性

## 2. 特許請求の範囲

1. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、遊離基禁止剤の存在下で液体媒体中で、空気又は酸素と混合された  $C_3 \sim C_6$  オレフィンと接触させ、これにより上記オレフィンを対応するカルボン酸に酸化することからなる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

2. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

3. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 触媒が上記オレフィンの約1~100気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

5. 触媒が上記オレフィンで約60℃~150℃の温度で少なくとも10~120分間活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

6. オレフィンがプロピレンであり、カルボン酸がアクリル酸である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

2. 先ず、支持されたパラジウム金属触媒を  $C_3 \sim C_6$  オレフィンと液体媒体中に於いて、少なくとも約60℃の温度で少なくとも約10分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化し、そしてその後上記活性化された

触媒を、遊離基禁止剤の存在下で上記液体媒体中で、空気又は酸素と混合された上記  $C_3 \sim C_6$  オレフィンと接触させ、これにより上記オレフィンを対応するカルボン酸に酸化することからなる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

4. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第2項に記載の方法。

5. 触媒が上記オレフィンの約1~100気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

6. 触媒が上記オレフィンで約60℃~150℃の温度で少なくとも10~120分間活性化される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

7. オレフィンがプロピレンであり、カルボン酸がアクリル酸である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

8. オレフィンがイソブチレンでありカルボン酸がメタクリル酸である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

9. オレフィンがブテン-1であり、カルボン酸がクロトン酸である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

10. 酸化が上記 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を生成するのに必要とされる化学量論量のオレフィン及び酸素と共に実施される特許請求の範囲第2項に記載の方法。

11. バラジウム金属の為の支持体が炭素又はアルミナである特許請求の範囲第2項記載の方法。

12. 酸化が少なくとも約 25 °C で行なわれる特許請求の範囲第2項に記載の方法。

13. 遊離基禁止剤がブチル化されたヒドロキシトルエンの特許請求の範囲第2項記載の方法。

14. 遊離基禁止剤が 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

15. 使用される遊離基禁止剤の量が水性媒体リッ

20. オレフィンがイソブチレンでありカルボン酸がメタクリル酸である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

21. オレフィンがブテン-1であり、カルボン酸がクロトン酸である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

22. 酸化が上記 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸生成するのに必要とされる化学量論量のオレフィン及び酸素と共に実施される特許請求の範囲第16項に記載の方法。

23. バラジウム金属の為の支持体が炭素又はアルミナである特許請求の範囲第16項記載の方法。

24. 触媒が上記オレフィンの約 1~100 気圧の圧力化に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第16項に記載の方法。

25. 触媒が上記オレフィンで約 60 °C ~ 150 °C の温度で少なくとも約 10 ~ 120 分間活性化される特許請求の範囲第16項に記載の方法。

26. 酸化が少なくとも約 25 °C で行なわれる特許請求の範囲第16項に記載の方法。

トル当たり約 0.001~1.0 g である特許請求の範囲第2項に記載の方法。

16. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、遊離基禁止剤の存在下で液体媒体中で、空気又は酸素と混合された  $C_3 \sim C_6$  オレフィンを酸化することからなり、上記触媒が上記液体媒体中で支持されたパラジウム金属触媒を上記  $C_3 \sim C_6$  オレフィンと、少なくとも約 60 °C の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化されているものである、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸の製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

17. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第16項に記載の方法。

18. 触媒が上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第16項に記載の方法。

19. オレフィンがプロピレンであり、カルボン酸がアクリル酸である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

27. 遊離基禁止剤がブチル化ヒドロキシトルエンである特許請求の範囲第16項記載の方法。

28. 遊離基禁止剤が 2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

29. 使用される遊離基禁止剤の量が水性媒体リットル当たり約 0.001~1.0 g である特許請求の範囲第16項に記載の方法。

30. 先ず、支持されたパラジウム金属触媒を  $C_3 \sim C_6$  オレフィンと液体媒体中に於いて、少なくとも約 60 °C の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化し、そしてその後上記活性化された触媒を、遊離基禁止剤の存在下で上記液体媒体中で、空気又は酸素と混合された異なる  $C_3 \sim C_6$  オレフィンと接触させ、これにより上記オレフィンを対応するカルボン酸に酸化することからなる、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

31. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化され

る特許請求の範囲第30項に記載の方法。

32. 触媒が上記酸化されるオレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第30項に記載の方法。

33. 触媒が上記オレフィンの約 1~100 気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第30項に記載の方法。

34. 触媒が上記オレフィンで約 60℃~150℃の温度で少なくとも約10~120分間活性化される特許請求の範囲第30項に記載の方法。

35. 活性化パラジウム金属触媒の存在下で、遊離基禁止剤の存在下で液体媒体中で、空気又は酸素と混合された  $C_3 \sim C_6$  オレフィンを酸化することからなり、上記触媒が上記液体媒体中で支持されたパラジウム金属触媒を異なる  $C_3 \sim C_6$  オレフィンと、少なくとも約 60℃の温度で少なくとも約 10 分間実質的に酸素の非存在下に於いて接触させることによって活性化されるものである、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を製造する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

クリル酸及びクロトン酸に酸化できる。

(関連する出願)

本発明の主題は以下の同日出願のものと関連する。ライオン等の「触媒によるオレフィンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸への酸化」及び「オレフィンの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸への酸化に於ける増加した選択性」

又本発明は他の酸化方法でここに記載の触媒系が使用される以下の出願に関連する。

「プロピレンの酢酸アリルへの触媒による酸化」

「ブテンを線形アセート類に酸化する方法」

(従来の技術と解決しようとする問題点)

カーボンブラック上に支持されたパラジウム金属触媒を用いる1段階に於けるプロピレンのアクリル酸への酸化は、米国特許3624147に記載されている。しかしながらこの方法は交換されたプロピレンの量に基づき80%又はそれ以下の収量の特徴とし、運転温度は一般に90℃を越え、そして高圧で行なわれる。しかも実質的な量の  $CO_2$  が望まれない副生物として報告され、また低い反応速度

36. 触媒が本質的に酸素の非存在下で活性化される特許請求の範囲第35項に記載の方法。

37. 触媒が酸化される上記オレフィンとの連続的な接触によって活性化状態に保たれる特許請求の範囲第35項に記載の方法。

38. 触媒が上記オレフィンの約 1~100 気圧の圧力下に上記オレフィンで活性化される特許請求の範囲第35項に記載の方法。

39. 触媒が上記オレフィンで約 60℃~150℃の温度で少なくとも約10~120分間活性化される特許請求の範囲第35項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を生成するためのオレフィンの酸化方法に関する。より詳しくは本発明は新規なオレフィン活性化パラジウム触媒及び遊離基禁止剤(フリーラジカルインヒビター)の存在下にプロピレンをアクリル酸に酸化する改良方法に関する。

同様にイソブチレン及びブテン-1が夫々メタ

が報告されている。

同様の方法が、J. Catal. 173 (1972)にシーマン等によって報告されており、ここでパラジウムブラック及びパラジウム活性化木炭がプロピレンをアクリル酸に変換するのに使用されていた。しかしパラジウム金属を基にして化学量論的非触媒変換のみが教示されており、従って上記米国特許よりも更に効果の少ない方法を与えている。

更に例えば水素、低級アルコール類、ヒドラジン、又は種々のオレフィンなどの還元剤を用いる、例えばパラジウム塩の還元による支持されたパラジウム金属触媒の慣用の調製方法が般つかの特許に記載されている。例えば米国特許 3275880 (Holzrichter)又は4435598 (Hinnenkamp)を参照。これらは水素又はヒドラジンでパラジウム塩を還元することを教えている。米国特許 4016200 (Onoda)は同様にパラジウム化合物がホルマリン、ヒドラジン、水素、メタノール、又はエチレン、プロピレン、~~ブテン~~などのオレフィンを還元剤として用いてパラジウム化合物をパラジウム金属に還元出

来ることを教えている。同様に、米国特許 3870713(Scharfe)はこれもまた水素、アルコール、オレフィンなどを還元剤として用いてパラジウム及び他の金属塩を金属触媒に還元することを教えている。しかしながらこれらの引用例の何れも独特の時間及び温度条件の基でオレフィンにより高度に活性化されたパラジウム金属種の調製を教示しておらず、またこれらの触媒がこれまで可能であったよりもより温和な運転条件下でオレフィンを $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和酸に酸化するための方法に驚くほど効果的であることを教えていない。最後にF.R. Hartley「ザケミストリーオブプラチナアンドパラジウム」ウィリーアンドサンズ380-390頁及び412-417頁(1973)はパラジウムクロライドとのエチレンの錯体の形成を開示しておりパラジウム<sup>2+</sup>金属触媒を与えている。しかしながら以下に記載されるようにエチレン又はクロライドの使用及びパラジウム<sup>2+</sup>金属触媒の形成はここに特許請求された望まれる生成物の形成の目的のためには本発明の触媒を脱活性化することが分かった。

ばアクリル酸を形成するプロピレンなどのオレフィンの<sup>酸化して得られ</sup>選択性が、以下に一緒に継続中の出願(Docet No.83-048 CIP-1)に記載される炭素又はアルミナ上に支持されたオレフィン活性化パラジウム触媒の使用によって得られるものよりも、酸化が加えられた遊離基禁止剤の存在下に於いて行なわれる時には更に強められることがわかった。前記の酸化をこれらの存在下に於いて実施することによってアクリル酸への選択性が約 92 ~ 93%で、即ち活性化触媒のみの使用よりも約 5 ~ 12%<sup>増強されて得られることが発見された。従って、この手段を用いることにより、本発明はそれ以上望まれない副産物が驚くほど減少した。</sup>この同じ触媒系はこれらの遊離基禁止剤との組み合わせにおいては、イソブチレンをメタクリル酸へ、そしてブテン-1をクロトン酸へ酸化するのにも同様に効果的である。

従って約 3 ~ 8 個の炭素原子を有するオレフィンを本発明で使用できる。

上に記載したように本発明はある種のオレフィン類、主としてプロピレンをそれらの対応する酸へ、予備処理された支持されたパラジウム触媒の

上に述べた本明細書と同時出願の、そのぜんぶを参照によりここに取り入れる米国特許出願(ドケット No.83-048 CIP-1)は少なくとも約 60℃で少なくとも約 10 分間  $C_3 \sim C_6$  オレフィン好ましくはプロピレンで活性化することにより予備処理された支持されたパラジウム触媒を使用する温和な反応条件下で水性媒体中で空気又は酸素でプロピレンを直接アクリル酸に酸化する改良方法が記載されている。酸化反応は次に少なくとも約 25℃の温度で予備処理された触媒の存在下に続けられ、これによってアクリル酸は上記の先行技術と対照的に高い速度及び選択性で回収される。

本発明の目的はこのように下記のある種の遊離基禁止剤を使用する前記オレフィン酸化方法の改良を更に提供するものである。

本発明の目的は更に同様な方法でイソブチレンをメタクリル酸にそしてブテン-1をクロトン酸に酸化することである。

(問題を解決する手段)

本発明に従って $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸例え

存在下に於いて酸化する新規な方法を更に改良することに関するものであるが、上記改良は酸化を、空気又は酸素で水性媒体中でアチル化されたヒドロキシトルエン(BHT)などの遊離基禁止剤の存在下で実施することからなる。

プロピレンをアクリル酸に酸化する一般的な方法<sup>新技術</sup>は、先行技術に適切に記載されておりここに述べる必要はない。以下に詳細に議論される新規な方法によって製造される触媒を使用して、触媒を出願人の特許請求された表面活性剤系と組み合わせてプロピレンのアクリル酸への酸化反応を約 25 ~ 125℃の範囲の温度で 1 ~ 100 気圧の圧力に於いて独特に実施することが出来るということで十分である。米国特許 3824147に使用したずっと苛酷な条件と対比して、好ましくは 25 ~ 80℃の温度及び 1 ~ 10 気圧の圧力を使用できる。この触媒<sup>禁止剤</sup>及び表面活性剤系の組合せの結果、選択性、及び従って生成が以下の実施例に示されるように触媒のみの使用よりも有意義に増加される。

本方法の一つの好ましい具体例に於いて、反応

速度を増加させそして同時に反応器容量を減少させるために反応を媒体反応媒体が固定触媒床を下方に通過させられアクリル酸生成物が底から回収される細流床反応器中で反応を実施するのが有利であることが分かった。別の方法としては酸化反応はガス及び溶媒を循環しつつ、エビュレーティング床触媒を使用して実施することが出来る。

本発明の触媒が製造される出発物質は炭素又はより好ましくないものとしてアルミナなどの支持体上の金属状態の任意の細かく分割されたパラジウム、例えば <sup>エンゲルハルト</sup>インダストリーズ又はジョンソン マセイインコーポレーテッドなどの標準の触媒業者から入手出来る市販されている 5%, 10%, 20% の炭素上パラジウムである。「パラジウム金属触媒」又は「金属状態のパラジウム」という用語は商業的に、又はシャフレ等の米国特許 3970713 又はホルツリヒター等米国特許 3275680 などに示されるものによってのいずれかの還元手段で、それらの塩から造られたパラジウム触媒であって後に普通の工程手順に於いて大気に晒され

ていたパラジウム触媒を意味する。出願人は特に理論によって縛られることを意図しないがパラジウムの還元が続く先行技術の還元された触媒を取り扱い使用する通常の過程に於いて、大気に対する露出のおかげで、パラジウム表面積の或る割合が酸化ようになる。出願人の新規なオレフィン活性化触媒の調製に出発物質として使用されるのはこの空気に晒されたパラジウム触媒である。

(「表面積」とは触媒技術に於いて当業者により認められているように触媒自身の表面に見いだされている任意のパラジウムの積を意味する。)

又出願人はいかなる特定の理論によって縛られることを意図しないが、この部分的に酸化された上記のパラジウム表面が出願人の発明に従ってプロピレンと接触されるときこれはまず 0 価を有する高度に活性のパラジウム金属位置にまず交換され、そしてつぎにプロピレンが本発明の活性化された触媒である新規な表面活性種を形成するのはこれらの位置と共に行なわれるのである。

市販の還元されたパラジウムが例えば大気に対

する通常の取り扱い及び露出の害で再酸化されるという証拠として本発明の新規活性化触媒に於いて、例えば商業的に還元されたパラジウム金属触媒で出発し、以下に記される酸素のない条件下で触媒を活性化<sup>32</sup>に使用される 2 部のプロピレンが 1 部のアセトン及び 1 部の活性触媒種を生じる。

上に定義された炭素又はアルミナ支持パラジウム金属触媒をプロピレン又は類似のオレフィン類により本発明で使用される活性化された酸化触媒を調製する場合に於いて、この活性化処理が少なくとも約 60℃、150℃までの温度、好ましくは約 65～95℃の温度で約 10 分～約 120 分、好ましくは少なくとも約 30～60 分、以下に記載される酸素のない条件下で実施されることが必須である。これは一般に少なくとも約 1 気圧、約 100 気圧迄の<sup>プロピレン</sup>の圧力に於いて実施されるが約 2-20 が好ましい。これらの触媒がこのように活性化された炭素上パラジウムである時にこれはプロピレンを酸化する目的で約 60℃<sup>1X F</sup>で、そうでないならばずっと反応性の低いものであるの<sup>約 25°C 以上で</sup>にここでは「<sup>約 25°C 以上で</sup>」活性であ

る。前に述べたようにアクリル酸に対する選択性はこの処理によって驚くほど出願人の定義する表面活性剤系の使用によって更に強められる。従って「活性化されたパラジウム金属触媒」という用語は本発明の目的には上の方法に従って造られた触媒で、~~プロピレンをアクリル酸により速く酸化することが出来る~~そして支持された既知のパラジウム触媒よりもより速くかつより低い温度で、プロピレンをアクリル酸に酸化することが出来る触媒を意味する。

上に述べた触媒の調製の間には触媒から最大の活性を導き出すためには、活性化が酸素の<sup>本質的に</sup>実質的な非存在下に於いて、そして好ましくは酸素のない条件下に実施されることが必要である。当業者によって容易に決定される程度の少量の酸素の存在は、上記の市販の触媒よりも燃るかより温和な条件下で性能を発揮する触媒を生じることが出来るけれども、最大限の完全な利点は触媒を少なくとも商業的に可能な水準内に於いて出来るだけ酸素のない条件下で活性化することによって導き出

される。

これらの酸素のない条件は既知の方法、例えば脱気水、又は溶媒及び純粋なオレフィンガスを触媒の活性化の間に使用することによって達成される。脱気は液体を真空下でそれが沸騰するまでおくか又は望むオレフィンを酸素が最早置き換えられなくなるまで液体に泡立たせて通すことによって容易に達成される。純粋なオレフィンは商業的に種々の等級で得られ例えば化学的に純粋な、研究に純粋な等級、又は重合体等級などで得られ、後者の2つは約99.7%を超えるそれらの高い純度のために好ましい(後者の二つは例えばMatheson, Division of Searle Medical Products, と Sun Co. から夫々入手可能である)。

一旦出願人の触媒が形成されれば、少なくとも<sup>わずかに</sup>過剰のオレフィンがいかなる脱活性化も防ぐ為に、そして望ましくは酸化段階の間に反応器の酸素がオレフィンをアクリル酸に酸化する化学量論量よりも多くない量で保持されることが好ましい。本発明の触媒を調製するにあたって触媒を

<sup>活性酸素上の</sup>密封されている酸素の存在下で水性媒体中に加え系をプロピレンガスでフラッシュし、混合物をプロピレン圧力下で次に触媒調製に望まれる温度に達するまで加熱しこの時間に再度酸素の非存在下でそして望ましくはややオレフィンの過剰の存在下で混合物をその温度で少なくとも30分間攪はんすることによって都合よく達成できる。

触媒の調製の後プロピレンはプロピレンと酸素の混合物で置き換えられるが、好ましくは酸素はほぼ触媒の脱活性化を避けるためにほぼ化学量論で存在し、既に存在していなければ<sup>酸素停止剤</sup>として<sup>酸素停止剤</sup>を液体媒体に加える。酸化反応が約1~10気圧の圧力で実施される。圧力は望むプロピレン変換率が達成される迄時々ガス混合物を更に加えることによって保たれる。酸素の代わりに空気を使用できるがこの場合はプロピレンの量はその比率に合わせて調製されなければならない。

触媒の活性化剤は好ましくはプロピレンであるがもし望まれるならばアリル水素及び3~6個の

毒するか又は変化するかもしれないこれらの金属又は金属塩の存在が避けられるべきであることが理解される。例えば鉄、マンガン、銅、及びロジウム塩、クロライド、ベンゾキノン、ヘテロポリ酸の酸化した形のもの、並びに<sup>パラジウム</sup>に酸化させるであろう他の全ての試薬がそうである。他のそのような害のあるそのような物質は決まり切ったやり方で<sup>当業者が</sup>決定することができる。例えばこれにくわえて、アミン類、ヒドラジン、及びエチレンなどの物質が本発明の触媒を調製及び使用する時に害があり避けるべきことが見いだされている。しかもこの触媒を調製する為に<sup>水素</sup>を使用する試みは触媒が次にO<sub>2</sub>プロピレン混合物に晒された時に爆発を生じ得るので避けるべきであることが分かった。

本発明の触媒は酸素のない大気中に保たれるのであれば、別々に調製されそして活性状態に保たれることが出来るが、より好都合には本発明はプロピレン酸化に使用されるのと同じ反応器中で調製が実施されることがよい。これは例えば市販さ

炭素原子を含有している他の軽オレフィン類、好ましくは酸化されるオレフィンに対応するものを代わりに使用することが出来る。最も好ましくはプロピレンの他にはブテン-1、ブテン-2、又はイソブチレンである。

オレフィン活性化触媒はその~~活性を~~、少なくとも少量の受け入れられるオレフィンが存在する限り長時間その活性を保つ。従って、水留液を通じてプロピレン/酸素又は空気反応混合物を常にまき散らすことによって反応を行なうことが有利であることが分かった。この方法によってプロピレンは過剰に保たれ、触媒は高度に活性のままでありそれによって高い選択性及び他の上記の利点を保つ。

酸化をバッチ式で実施するときは、反応媒体に対する触媒の比率は望ましくは反応体リットル当たりパラジウムの約0.05~約5.0グラム原子、好ましくは約0.1~1.0グラム原子の範囲である。例えば固定床反応器を使用する連続的な方法に於いては、反応は反応体の容量及び触媒との接触時

一問を高収率及びここに記載した選択性を達成する一般に知られた方法で変化させることによって、効果的に実施できる。

一般にこの技術で当業者に知られている多くの種類の遊離基禁止剤を本発明の方法に使用できる。主としてアセトン<sup>を減少させること</sup>を形成することによるアクリル酸に対する良好な選択性はこれらの禁止剤の使用をプロピレンのアクリル酸への酸化のためのより優れた方法としている。これらの禁止剤の非存在下では選択性は典型的には約80~85%の範囲であるが、表1に示されるように、例えばBHTの導入は驚くべきことに選択性を約92~93%に増加させることが出来る。遊離基禁止剤は酸化<sup>前</sup>の任意の時点で液体媒体に加えることができ、即ち活性化の前又は後である。

ブチル化ヒドロキシトルエン(BHT)に加えて、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ヒドロキノン、亜鉛ジチオカルバメート及び亜鉛ジチオホスフェートなどの硫黄含有金属キレート化合物を使用出来る。

組成を有するガス混合物で全圧100 psig迄置き換えた。殆どの場合に反応は即座に進行し圧力が落ちた。全圧が80psigに達した時  $O_2 / C_2H_6$  ガス混合物を全圧を100 psigにするために入れた。これを実験の過程で必要がある度に繰り返した。測定した反応時間の後混合物を冷却しガスをとらえ分析しそして混合物をろ過した。触媒は有機及び水性の溶液の両方で洗って表面に保たれた少量の<sup>少量の</sup>アクリル酸を除いた。ろ液を標準のガスクロマトグラフィーで分析して生成物組成を決定した。

結果は反応条件のある種の変化とともに下の表1に示される。実施例のあるものにおいては示されている場合には触媒は先ず塩基で洗って市販の製品からの残りのあらゆる痕跡量の塩素イオンをも除いた。

次の実施例は本発明を説明するものである。

使用される遊離基禁止剤の量は一般に水性媒体1リットル当たり約0.001~1.0 gの範囲であり、好ましくは約0.01~0.5 gである。

#### 実施例1~6

次の実施例1~6に於いて幾つかの反応が次の一般手順によって行なわれた。

炭素(インゲルハードインダストリーズ)上の1 gの10%パラジウム金属を85 mlのフィッシャーポーターエロゾルチューブに加えた。次に30 mlの脱気した蒸留水を加えフィッシャーポーターチューブを圧力マニユールドにとりつけた。BETの表に示した量を次に加えた。

混合物を純粋なプロピレンガス(研究純度等級)で50 psiで3回フラッシュした。次に攪はんしながらこの純粋なプロピレンの50 psi下に於いて望まれる活性化温度に達するまで混合物を少なくとも約10分間攪はんし<sup>攪はんし</sup>そこで混合物を30分攪はんした。攪はんした混合物を次に望まれる<sup>度</sup>反応温度にし、プロピレンを60%  $O_2$  / 40% 純粋  $C_2H_6$  の

表 1

触媒によるプロピレン酸化の速度及び選択性に対する遊離基防止剤の効果

実施例	触媒の 記載	BET 添加 g/g	活性	反応	反応	ガス消費 psi	液体分析				アクリル酸製造				
			温度 ℃	温度 ℃	時間 (hr)		GHC./l / vol%	7-ヒドロキシ-7-オクタン酸	酢酸	7-ヒドロキシ-7-オクタン酸	CO <sub>2</sub> g/l	収率 g/l	選択性 %	実験速度 psi/hr	
1	10X Pd-C インテグレーション	0.0	65	65	4	149	0.88 2.02	2.77 6.37	0.70 1.61	1.32 3.03	37.83 86.97	2.5	37.8	87.0	37.3
2	10X Pd-C インテグレーション	0.0	65	65	4	142	0.42 1.17	2.35 6.57	0.31 0.87	1.39 3.89	31.31 87.53	2.3	31.3	87.5	35.5
3	10X Pd-C インテグレーション	0.1	65	65	4	149	0.48 0.99	0.88 1.82	0.24 0.50	1.94 4.01	44.84 92.68	2.45	44.8	92.7	37.3
4	10X Pd-C インテグレーション ヘ-ス処理形 1	0.0	65	65	4	149 <sup>1</sup>	0.50 2.20	2.04 8.97	0.24 1.05	1.67 7.34	18.3 80.43	1.8	18.3	80.4	37.3 <sup>1</sup>
5	10X Pd-C インテグレーション ヘ-ス処理形 1	0.1	65	65	4	149 <sup>1</sup>	0.47 1.85	1.02 4.01	0.23 2.90	1.56 6.13	22.18 87.18	2.6	22.2	87.2	37.3 <sup>1</sup>
6	10X Pd-C インテグレーション ヘ-ス処理形 1	0.1	65	65	4	161 <sup>1</sup>	0.85 3.23	1.44 5.57	0.23 0.89	1.31 5.07	22.00 85.17	2.2	22.0	85.2	40.3 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> 反応器がゆっくりとした回転を生じ従って消費量(従ってガス消費量の速度)は実際より遅かった。

## 実施例 7

反応を実施例 3 の手順に従って行なうが但し  
プロピレンをイソブチレンに置き換えて主要生成  
物としてメタクリル酸が得られた。

## 実施例 8

反応を実施例 3 の手順に従って行なうが但し  
ロピレンをブテン-1 に置き換えて主要生成物と  
してクロトン酸が得られた。

出願人 サンテック インコーポレーテッド  
サン リファインメンツ デンバー  
マーケティングカンパニー

代理人 弁理士 佐々井 弥太郎

(他 1 名)





**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**